

#2  
Priority  
Paper  
RAB  
6/26/00

Docket No. 0039-7632-0X/vdm

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyuki YANO, et al.

SERIAL NO: 09/531,163

FILED: March 17, 2000

FOR: AQUEOUS DISPERSION, AQUEOUS DISPERSION FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING USED FOR MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICES, METHOD FOR MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICES, AND METHOD FOR FORMATION OF EMBEDDED WIRING

GAU: 2825

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

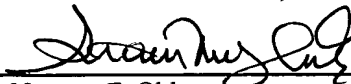
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-074052	March 18, 1999
JAPAN	11-074561	March 18, 1999
JAPAN	11-074562	March 18, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Stamatios Mylonakis, Ph.D.  
Registration Number 42, 921



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

09/531/163



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月18日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第074562号

出願人

Applicant(s):

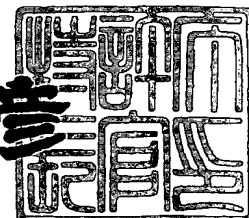
株式会社東芝  
ジェイエスアール株式会社

RECEIVED  
JUN 21 2000  
TC 2000 1000 1000

1999年12月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3087000

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1505-7938

【提出日】 平成11年 3月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/14

C01B 33/14

C08J 5/14

H01L 21/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田 8 番地 株式会社 東芝  
横浜事業所内

【氏名】 矢野 博之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田 8 番地 株式会社 東芝  
横浜事業所内

【氏名】 南幅 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田 8 番地 株式会社 東芝  
横浜事業所内

【氏名】 松井 之輝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田 8 番地 株式会社 東芝  
横浜事業所内

【氏名】 奥村 勝弥

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 飯尾 章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 服部 雅幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808090

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合体粒子、無機粒子及び水を含む、該重合体粒子のゼータ電位と該無機粒子のゼータ電位とが逆符号であることを特徴とする、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 2】 重合体粒子、無機粒子及び水を含む、該重合体粒子と該無機粒子とが静電力により結合されて複合粒子を形成していることを特徴とする、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 3】 上記重合体粒子が、カルボキシル基、その陰イオン、スルホン酸基及びその陰イオンのうちの少なくとも 1 種を有し、上記無機粒子がアルミナ及びチタニアのうちの少なくとも一方である請求項 1 又は 2 記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 4】 上記重合体粒子が、アミノ基及びその陽イオンのうちの少なくとも一方を有し、上記無機粒子がシリカ及びジルコニアのうちの少なくとも一方である請求項 1 又は 2 記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 5】 上記重合体粒子が更にアミド基、ヒドロキシル基及びポリエチレングリコール鎖を有する官能基のうちの少なくとも 1 種を有する請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 6】 上記重合体粒子の表面に、複数の上記無機粒子が付着している請求項 1 乃至 5 のうちの少なくとも 1 項に記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨（以下、「CMP」という。）用水系分散体に関する。更に詳しくは、本発明は、重合体粒子、無機粒子及

び水を含有し、これら粒子のゼータ電位が逆符号であり、半導体装置の被加工膜のCMPにおいて有用な水系分散体に関する。また、本発明は、重合体粒子と無機粒子とが静電力により結合されてなる複合粒子と水とを含有し、半導体装置の被加工膜のCMPに好適な水系分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の集積度の向上、多層配線化などにともない、被加工膜等の研磨にCMPの技術が導入されている。特開昭62-102543号公報、特開昭64-55845号公報、特開平5-275366号公報、特表平8-510437号公報、特開平8-17831号公報、特開平8-197414号公報及び特開平10-44047号公報等に掲示されているように、プロセスウェハ上の絶縁膜に形成された孔や溝などに、タングステン、アルミニウム、銅等の配線材料を埋め込んだ後、研磨により余剰の配線材料を除去することによって配線を形成する手法が知られている。

【0003】

このCMPにおいては、従来より、金属酸化物からなる研磨粒子を含む水系分散体が研磨剤として用いられている。しかし、この研磨粒子は硬度が高く、被研磨面に傷を付けるという問題がある。CMP工程において発生するこの傷は、LSIの信頼性を低下させるため好ましくない。この傷の発生を防止するため、特開平9-285957号公報には、コロイダルシリカ等の研磨粒子に、ポリウレタン樹脂等からなり、且つ研磨粒子よりも粒径の大きいスクラッチ防止粒子を混入させた研磨材が提案されている。しかし、この粒径が大きく、硬度の低いスクラッチ防止粒子を含む研磨剤を用いた場合は、金属酸化物からなる研磨粒子を含む研磨剤に比べ、研磨速度が大幅に低下するとの問題がある。

【0004】

また、特開平7-86216号公報には、金属酸化物からなる研磨粒子ではなく、有機高分子化合物等を主成分とする研磨粒子を含む研磨剤が記載されている。そして、この研磨剤を用いて半導体装置の被加工膜を研磨すれば、被研磨面における傷の発生を抑えることができると説明されている。しかし、この有機高分

子化合物からなる研磨粒子は硬度が低く、この研磨粒子を主成分とする研磨剤を用いた場合も、金属酸化物からなる研磨粒子を含む研磨剤に比べ、研磨速度が大幅に低下する。

このように、これらの公報に記載のものでは、半導体装置の製造に際し、被加工膜を高い信頼性でもって高速で研磨することができず、半導体装置を効率的に生産することができない。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、半導体装置の被加工膜を十分な速度で研磨することができ、且つ被研磨面に傷を付けることのない、半導体装置の製造に用いるCMP用水系分散体を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、特定の重合体粒子と無機粒子とを含有する水系分散体において、そのpHを調整し、重合体粒子と無機粒子のゼータ電位が逆符号となる水系分散体とした場合に、これら粒子が静電的に凝集し、一体となり、半導体装置の被加工膜の研磨剤として有用なCMP用水系分散体とすることができるとの知見に基づきなされたものである。

#### 【 0 0 0 7 】

第1発明の半導体装置の製造に用いるCMP用水系分散体は、重合体粒子、無機粒子及び水を含有し、該重合体粒子のゼータ電位と該無機粒子のゼータ電位とが逆符号であることを特徴とする。

#### 【 0 0 0 8 】

上記「重合体粒子」としては、(1)ポリスチレン及びスチレン系共重合体、(2)ポリメチルメタクリレート等の(メタ)アクリル樹脂及びアクリル系共重合体、(3)ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、並びに(4)ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン及びオレフィン共重合体などの熱可塑性樹脂からなる重合体粒子を

使用することができる。

【0009】

更に、この重合体粒子としては、スチレン、メチルメタクリレート等と、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等とを共重合させて得られる、架橋構造を有する重合体からなるものを使用することもできる。この架橋の程度によって重合体粒子の硬度を調整することができる。また、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂からなる重合体粒子を用いることもできる。

【0010】

尚、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等の構成単位に親水性の官能基を有する共重合体は、水への分散性が良好であり、CMP用水系分散体を容易に調製することができるため好ましい。更に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等を、例えば、酸素プラズマ等により表面処理し、親水性の官能基を生成させることによっても水への分散性を向上させることができ、水系分散体を容易に調製することができる。

【0011】

これら砥粒として機能する重合体粒子の形状は球状であることが好ましい。この球状とは、鋭角部分を有さない略球形のものをも意味し、必ずしも真球に近いものである必要はない。球状の重合体粒子を用いることにより、十分な速度で研磨することができ、また、研磨の際に被研磨面に傷が付くこともない。

【0012】

上記「無機粒子」としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、酸化鉄及び酸化マンガン等の金属酸化物からなる無機粒子を使用することができる。

これら重合体粒子及び無機粒子は、それぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0013】

第1発明において、重合体粒子の上記「ゼータ電位」は、全pH域、或いは低



pH域を除く広範な領域に渡って負であることが多いが、特定の官能基を有する重合体粒子とすることによって、より確実に負のゼータ電位を有する重合体粒子とすることができる。

また、官能基の種類によっては、特定のpH域において正のゼータ電位を有する重合体粒子とすることもできる。

一方、無機粒子では比較的広範なpH域において正のゼータ電位であることが多いが、比較的広いpH域で負のゼータ電位を有するものも知られている。

#### 【0014】

従って、特定の重合体粒子と無機粒子とを組み合わせ、これら粒子を含有するCMP用水系分散体のpHを調整することにより、第1発明の、重合体粒子と無機粒子のゼータ電位が「逆符号」となる水系分散体とすることができる。

このように、重合体粒子と無機粒子のゼータ電位が逆符号となった場合、第2発明のように、これら粒子が静電力により凝集して、一体となった複合粒子が形成される。

#### 【0015】

第3発明のCMP用水系分散体は、特定の官能基によって、そのゼータ電位がほぼ全pH域において負となるように調整された重合体粒子と、アルミナ粒子及びチタニア粒子のうちの少なくとも一方の無機粒子とを含有する。

ゼータ電位が負に調整された重合体粒子としては、分子鎖に、カルボキシル基、その陰イオン、スルホン酸基及びその陰イオンのうちの少なくとも1種が導入された重合体からなるものを使用することができる。

#### 【0016】

この水系分散体は、無機粒子のゼータ電位が正となるpH域、即ち、等電点より酸性側の領域に調整して使用される。このCMP用水系分散体のpHは等電点未満のより低い領域とすることが好ましく、このような低pH域であれば、無機粒子のゼータ電位が高くなり、重合体粒子と無機粒子とがより強固に凝集し、研磨時、凝集体に相当に大きな剪断応力が加わった場合にも、これら粒子が容易に分離することがない。無機粒子の等電点より塩基性側の領域で使用すると、無機粒子のゼータ電位が負となり、本発明の目的である重合体粒子と無機粒子との凝

集が起こり難い。

【 0 0 1 7 】

一方、特定の官能基によりゼータ電位が調整された重合体粒子は、pHの低下とともにゼータ電位が高くなる（負の側で絶対値が小さくなる）ため、あまりにpHが低い領域は好ましくなく、第3発明のCMP用水系分散体のpHは2以上、更には3以上であることがより好ましい。

以上のような観点から、第3発明の水系分散体のpH領域は、無機粒子としてアルミナ粒子を使用する場合は2～9が好ましく、更には3～8がより好ましく、特に3～7がとりわけ好ましい。また、無機粒子としてチタニアを使用する場合は2～6が好ましく、更には3～5がより好ましい。

【 0 0 1 8 】

第4発明のCMP用水系分散体は、特定の官能基によって、そのゼータ電位が正となるように調整された重合体粒子と、シリカ粒子及びジルコニア粒子のうちの少なくとも一方の無機粒子とを含有する。

ゼータ電位が正となるように調整された重合体粒子としては、分子鎖にアミノ基及びその陽イオンのうちの少なくとも一方が導入された重合体粒子を使用することができる。

【 0 0 1 9 】

この水系分散体は、無機粒子のゼータ電位が負となるpH域、即ち、等電点より塩基性側の領域に調整して使用される。このCMP用水系分散体のpHは等電点を超えるより高い領域とすることが好ましく、このようなpH域であれば、無機粒子のゼータ電位が低くなり（負の側で絶対値が大きくなる）、重合体粒子と無機粒子とがより強固に凝集し、研磨時、凝集体に相当に大きな剪断応力が加わった場合にも、これら粒子が容易に分離することがない。無機粒子の等電点より酸性側の領域で使用すると、無機粒子のゼータ電位が正となり、本発明の目的である重合体粒子と無機粒子との凝集が起こり難い。

【 0 0 2 0 】

一方、特定の官能基によりゼータ電位が正になるように調整された重合体粒子は、pHの増大とともにそのゼータ電位が低くなる（正の側で絶対値が小さくな

る) ため、あまりに pH が高い領域は好ましくなく、第 4 発明の CMP 用水系分散体の pH は 8 以下、更には 7 以下であることが好ましい。

以上のような観点から、第 4 発明の水系分散体の pH 領域は、無機粒子としてシリカ粒子を使用する場合は 3 ~ 10 が好ましく、更には 3 ~ 8 がより好ましい。また、無機粒子としてジルコニアを使用する場合は 4 ~ 10 が好ましく、更には 5 ~ 8 がより好ましい。

#### 【0021】

第 1 乃至第 4 発明において、第 5 発明のように、上記重合体粒子に、更にアミド基、ヒドロキシル基、ポリエチレングリコール鎖を有する官能基のうちの少なくとも 1 種を導入することにより、無機粒子との混合時に発泡する現象を防止することができるという利点がある。また、ゼータ電位に直接関係しない親水性官能基を導入することにより、無機粒子と混合した後、経時的に凝集が進行するという問題を防ぐこともできる。

#### 【0022】

第 1 乃至第 5 発明において、重合体粒子及び無機粒子の平均粒子径の好ましい範囲はそれぞれ 0.01 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  であり、更に好ましくは 0.01 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  であり、特に好ましくは 0.01 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  である。

また、これら粒子が凝集して生成する凝集体の平均粒子径の好ましい範囲は 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  であり、更に好ましくは 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  であり、特に好ましくは 0.1 ~ 1  $\mu\text{m}$  であり、就中 0.1 ~ 0.8  $\mu\text{m}$  が好ましい。凝集体の平均粒子径が 0.1  $\mu\text{m}$  未満であると、研磨速度が低下し、この平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  を超える場合は、凝集体が沈降し易く、安定な水系分散体とすることが容易ではない。これらの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡によって観察することにより測定することができる。

#### 【0023】

また、第 1 乃至第 5 発明の特定の構成を有する凝集体とするためには、無機粒子の平均粒子径が重合体粒子の平均粒子径より小さく、重合体粒子の平均粒子径 ( $S_p$ ) と無機粒子の平均粒子径 ( $S_i$ ) との比、 $S_p/S_i$  が 1 ~ 40、特に 1.5 ~ 20、更には 2 ~ 10 であることが好ましい。重合体粒子と無機粒子と

の平均粒子径の比がこの範囲であれば、第6発明のように、粒径の大きい重合体粒子の表面の広範囲に渡って粒径の小さい多数の無機粒子が付着した凝集体とすることができる。このような凝集体を含有するCMP用水系分散体であれば、研磨時、中心部の重合体粒子が変形して扁平となり易く、且つ被研磨面と接するのは比較的粒径の小さい無機粒子となる。そのため、被研磨面におけるスクラッチの発生が抑えられるとともに、十分な速度で効率的に研磨することができる。この $S_p/S_i$ が1未満であると、被研磨面に傷が付くことがあり、40を超えると、研磨速度が低下する傾向にあり、好ましくない。

## 【0024】

本発明のCMP用水系分散体は、重合体粒子と無機粒子とをイオン交換水等に配合することにより調製することができる。また、重合体粒子を含む水分散体と、無機粒子を含む水分散体とを混合することにより調製することもできる。これらの調製方法は簡便であって好ましい。更に、この水系分散体は、重合体粒子を含む水分散体を製造し、この水分散体に無機粒子を配合することにより調製することもできる。また、無機粒子を含む水分散体を製造し、この水分散体に重合体粒子を配合することにより調製することもできる。尚、この水系分散体では、その媒体としては、水、及び水とメタノール等、水を主成分とする混合媒体を使用することができるが、水のみを用いることが特に好ましい。

## 【0025】

更に、上記のようにして調製したCMP用水系分散体に、超音波を照射したり、ホモジナイザ等により機械的に剪断応力を加えたりして、重合体粒子と無機粒子とを微細化させるとともに静電気的な再結合により複合粒子を再形成し、且つ均一に再分散させることができる。この方法で調製された複合粒子は非常に微細であり、且つ均一に分散されているため、この複合粒子を含有する水系分散体は、半導体装置に用いるCMP用水系分散体として特に優れた性能を示すとともに、長期に渡って安定して保存することができる。

## 【0026】

水系分散体の調製に用いられる重合体粒子を含む水分散体は、以下の方法によって製造することができる。

重合体粒子を含む水分散体の製造法としては、水性媒体を用いて所要の単量体を重合させ、或いは必要に応じて他の単量体と共重合させ、生成する重合体粒子とそれを含む水性媒体を、そのまま水分散体とする方法が最も簡便である。また、水性媒体或いは有機溶媒を用いて重合させ、乾燥及び粉碎等を行った後、得られる粉末を水性媒体に再分散させる方法によって水分散体とすることもできる。更に、有機溶媒を用いて重合させた場合であっても、粒子状の重合体が生成する場合は、蒸留等によってそのまま水性媒体に溶媒置換を行なうことで容易に水分散体を製造することができる。

【0027】

また、水系分散体の調製に用いられる無機粒子を含む水分散体は、以下の方法によって製造することができる。

無機粒子を含む水分散体は、特願平9-214035号、特願平9-238969号の明細書に記載の方法等により製造することができる。例えば、混練機によって、蒸留水に無機粒子を攪拌、混練しつつ添加し、添加終了後、更に混練操作と分散操作とを続け、得られるスラリーをイオン交換水等で希釈し、次いで、必要であれば粗大粒子を除去する等の方法によって製造することができる。尚、無機粒子として市販のヒューム法ドアルミナ粒子、ヒュームド法シリカ粒子等を使用することもでき、これらをイオン交換水、蒸留水等に配合することによって水分散体を調製することもできる。

【0028】

本発明において、重合体粒子及び無機粒子の含有量は、CMP用水系分散体を100重量部（以下、「部」という。）とした場合に、それぞれ0.1～20部とすることができ、特に0.2～15部、更には0.3～10部とすることが好ましい。更に、重合体粒子と無機粒子との合計量は、0.2～20部とすることができ、特に0.4～15部、更には1.0～10部とすることが好ましい。重合体粒子及び無機粒子の含有量、或いはそれらの合計量が、それぞれ下限値未満である場合は、十分な研磨速度を有する水系分散体とすることができず、好ましくない。一方、上限値を超えて含有させた場合は、各粒子が過度に凝集するため流動性が低下し、安定な水系分散体とすることが容易ではない。

## 【0029】

また、重合体粒子と無機粒子との重量比は特に限定されないが、重合体粒子の含有量 ( $W_p$ ) と無機粒子の含有量 ( $W_i$ ) との比、 $W_p/W_i$  が 0.01~4、特に 0.02~2、更には 0.05~1 であることが好ましい。重合体粒子と無機粒子との重量比がこの範囲であれば、特に第6発明の特定の構成を有する凝集体とすることができ、十分な速度で効率的に研磨がなされるとともに、被研磨面におけるスクラッチの発生も抑えられる。この  $W_p/W_i$  が 0.01 未満であると、被研磨面に傷が付くことがあり、4 を超えると、研磨速度が低下する傾向にあり、好ましくない。

## 【0030】

半導体装置の被加工膜としては、超 L S I 等の半導体装置の製造過程において半導体基板上に設けられるシリコン酸化膜、アモルファスシリコン膜、多結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜、シリコン窒化膜、純タングステン膜、純アルミニウム膜、或いは純銅膜等の他、タングステン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる膜などが挙げられる。また、タンタル、チタン等の金属の酸化物、窒化物などからなる膜も被加工膜として挙げるができる。

## 【0031】

このCMPにおいて、重合体粒子の硬度は被加工膜の硬度によって適宜選択することが好ましい。例えば、硬度の低いアルミニウム等からなる被加工膜の場合は、比較的硬度が低い重合体粒子を含有するCMP用水系分散体を使用することが好ましい。一方、タングステンなどのように硬度の高い被加工膜の場合は、高度に架橋された比較的硬度の高い重合体粒子を含有する水系分散体を使用することが好ましい。

## 【0032】

更に、上記の半導体装置の被加工膜において、被研磨面が金属である場合は、水系分散体に酸化剤を配合することにより、研磨速度を大幅に向上させることができる。この酸化剤としては、被加工面の電気化学的性質等により、例えば、Pourbaix線図によって適宜のものを選択して使用することができる。

## 【0033】

酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸及び硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、フェリシアン化カリウム等の遷移金属塩、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、並びにヘテロポリ酸等が挙げられる。これらのうちでは、金属元素を含有せず、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物が特に好ましい。これらの酸化剤を含有させることにより、研磨速度をより大きく向上させることができる。

## 【0034】

酸化剤の含有量は、水系分散体を100部とした場合に、0.1～15部とすることができ、特に0.3～10部、更には0.5～8部とすることが好ましい。この含有量が0.1部未満では、水系分散体の研磨速度が十分に大きくなりえないことがある。一方、15部含有させれば研磨速度を十分に向上させることができ、15部を超えて多量に含有させる必要はない。

## 【0035】

本発明の水系分散体による半導体装置の被加工膜のCMPは、金属酸化物の粒子を研磨粒子とする従来の方法において用いられている市販のCMP装置（ラップマスターSFT社製、型式「LGP510、LGP552」等）を用いて行なうことができる。

また、研磨後、被研磨面に残留する重合体粒子及び無機粒子は除去することが好ましい。この粒子の除去は通常の洗浄方法によって行うことができるが、重合体粒子の場合は、被研磨面を酸素の存在下、高温にすることにより重合体粒子を燃焼させて除去することもできる。燃焼の具体的な方法としては、酸素プラズマに晒したり、酸素ラジカルをダウンフローで供給すること等のプラズマによる灰化処理等が挙げられ、これによって残留する重合体粒子を被研磨面から容易に除去することができる。

## 【0036】

本発明のCMP用水系分散体には、前記の酸化剤の他、必要に応じて各種の添

加剤を配合することができる。それによって分散状態の安定性を更に向上させたり、研磨速度を高めたり、2種以上の被加工膜等、硬度の異なる被研磨膜の研磨に用いた場合の研磨速度の差異を調整したりすることができる。具体的には、アルカリ金属の水酸化物或いはアンモニア、無機酸若しくは有機酸を配合し、pHを調整することによって水系分散体の分散性及び安定性を向上させることができる。

## 【0037】

アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等を使用することができる。更に、無機酸としては硝酸、硫酸及びリン酸等を、有機酸としてはギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸及び安息香酸等を用いることができる。また、このpHの調整は、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等の水酸化物を用いて行うこともできる。また、水系分散体のpHを調整することにより、分散性の向上の他、研磨速度を高めることもでき、被加工面の電気化学的性質、重合体粒子の分散性、安定性、並びに研磨速度を勘案しつつ適宜pHを設定することが好ましい。

## 【0038】

更に、水系分散体に含有される粒子、特に重合体粒子を均一に分散させるために界面活性剤を配合することができるが、この界面活性剤は研磨性能の面からは少量であることが好ましい。界面活性剤の含有量は、水系分散体を100部とした場合に、0.1部以下、特に0.01部以下、更には0.001部以下であることが好ましく、まったく含有されていないことがより好ましい。また、この界面活性剤は、重合体粒子を100部とした場合に、0.05部以下、特に0.025部以下であることが好ましく、まったく含有されていないことがより好ましい。

## 【0039】

このように界面活性剤の含有量を少量とすることにより、或いは界面活性剤をまったく含有させないことにより、更に優れた研磨性能を有するCMP用水系分散体とすることができ、被研磨面に傷を付けることなく、より高速で研磨することができる。尚、界面活性剤の種類は特に限定はされず、カチオン系界面活性剤



、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等、いずれも使用することができる。

【0040】

【発明の実施の形態】

以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

【0041】

(1) 重合体粒子の合成

合成例 1 [重合体粒子 (a) の合成]

スチレン 92 部、メタクリル酸 4 部、ヒドロキシエチルアクリレート 4 部、ラウリル硫酸アンモニウム 0.1 部、過硫酸アンモニウム 0.5 部、及びイオン交換水 400 部を、容量 2 リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら 70℃ に昇温し、6 時間重合させた。これによりカルボキシル基及びヒドロキシル基を有し、平均粒子径 0.24  $\mu\text{m}$  のカルボキシ変性ポリスチレン粒子 [重合体粒子 (a)] を含む水分散体を得た。尚、重合収率は 95% であり、電導度滴定法により測定したカルボキシル基の分布は、粒子内部が 40%、粒子表面が 50%、水相部が 10% であった。

【0042】

合成例 2 [重合体粒子 (b) の合成]

メチルメタクリレート 94.5 部、メタクリル酸 4 部、ジビニルベンゼン (純度; 55%) 1 部、メタクリルアミド 0.5 部、ラウリル硫酸アンモニウム 0.03 部、過硫酸アンモニウム 0.6 部、及びイオン交換水 400 部を、容量 2 リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら 70℃ に昇温し、6 時間重合させた。これによりカルボキシル基及びアミド基を有し、平均粒子径 0.17  $\mu\text{m}$  の架橋ポリメチルメタクリレート系粒子 [重合体粒子 (b)] を得た。尚、重合収率は 95% であり、電導度滴定法により測定したカルボキシル基の分布は、粒子内部が 15%、粒子表面が 70%、水相部が 15% であった。

【0043】

合成例 3 [重合体粒子 (c) の合成]

メチルメタクリレート 94 部、メタクリル酸 4 部、ヒドロキシメチルメタクリ

レート2部、ラウリル硫酸アンモニウム0.03部、過硫酸アンモニウム0.6部、及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりカルボキシル基及びヒドロキシル基を有し、平均粒子径0.17 $\mu$ mのポリメチルメタクリレート系粒子〔重合体粒子(c)〕を得た。尚、重合収率は95%であり、電導度滴定法により測定したカルボキシル基の分布は、粒子内部が15%、粒子表面が70%、水相部が15%であった。

## 【0044】

## 合成例4〔重合体粒子(d)の合成〕

メチルメタクリレート90部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名「NKエステルM-90G」、#400）5部、4-ビニルピリジン5部、アゾ系重合開始剤（和光純薬株式会社製、商品名「V50」）2部、及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりアミノ基の陽イオン及びポリエチレングリコール鎖を有する官能基を有し、平均粒子径0.19 $\mu$ mのポリメチルメタクリレート系粒子〔重合体粒子(d)〕を得た。尚、重合収率は95%であった。

## 【0045】

このようにして得られた重合体粒子(a)～(d)を0.1規定の塩化カリウム水溶液100部に0.1部配合して分散させ、この水分散体のpHを塩酸又は水酸化カリウムによって2.1、5.5及び12に調整し、それぞれのpHにおけるゼータ電位をレーザードップラー法ゼータ電位測定器（BROOKHAVEN INSTRUMENTS社製、品名「ゼータプラス」）により測定した。また、以下の実施例において使用する無機粒子を0.1規定の塩化カリウム水溶液100部に0.1部配合して分散させ、同様にしてそれぞれのゼータ電位を測定した。結果を表1に記載し、併せて図1に示す。

## 【0046】

【表 1】

表 1

	重合体粒子				無機粒子		
	(a)	(b)	(c)	(d)	アルミナ	チタニア	シリカ
2.1	-11.1	-23.7	-21.9	12.5	35	21	2
5.5	-31.5	-24.6	-34.0	10.6	34	4	-30
12	-40.7	-35.9	-34.4	-10.8	-25	-40	-55
pH							

【0047】

(2) CMP用水系分散体の調製及びそれを用いたCMP試験

実施例 1 [重合体粒子 (a) とアルミナ粒子とを含有するCMP用水系分散体の調製及びそれを用いた銅膜の研磨試験]

イオン交換水に、重合体粒子 (a)、ヒュームド法アルミナ粒子 (デグサ社製、商品名「Aluminium Oxide C」)、過酸化水素、及び乳酸アンモニウムを、そ

れぞれ0.5重量%（以下、「%」という。）、5%、4%及び1%の濃度になるように配合し、水酸化カリウムによってpHを6に調整してCMP用水系分散体を得た。図1のpHとゼータ電位との相関を表わすグラフから読み取ったpH6における重合体粒子（a）のゼータ電位は約-32mV、アルミナ粒子のゼータ電位は約+30mVである。また、透過型電子顕微鏡により観察し、撮影した写真によれば、これら粒子は1～5 $\mu$ mの大きさの凝集体となっていた。

## 【0048】

このCMP用水系分散体を使用し、8インチ熱酸化膜付きシリコンウェハ上の銅膜（膜厚；15000Å）を、CMP装置（ラップマスターSFT社製、型式「LPG510」）にセットし、多孔質ポリウレタン製の研磨パッド（ロデール・ニッタ社製、品番「IC1000」）を用い、加重300g/cm<sup>2</sup>になるようにして1分間研磨を行った。研磨後の銅膜の厚さを電気伝導式膜厚測定器によって測定し、研磨速度を算出した結果、5900Å/分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨し、洗浄し、乾燥した後、KLA（KLAテンコール社製、型式「サーフスキャンSP-1」）により確認したところ被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

## 【0049】

実施例2〔重合体粒子（b）とアルミナ粒子とを含有するCMP用水系分散体の調製及びそれを用いたアルミニウム膜の研磨試験〕

イオン交換水に、重合体粒子（b）及びヒュームド法アルミナ粒子（デグサ社製、商品名「Aluminium Oxide C」）を、それぞれ0.7%及び5%の濃度になるように配合し、硝酸によってpHを4に調整してCMP用水系分散体を得た。図1のpHとゼータ電位との相関を表わすグラフから読み取ったpH4における重合体粒子（b）のゼータ電位は約-24mV、アルミナ粒子のゼータ電位は約+35mVである。また、透過型電子顕微鏡により観察し、撮影した写真によれば、これら粒子は2～10 $\mu$ mの大きさの凝集体となっていた。

## 【0050】

このCMP用水系分散体を使用し、8インチ熱酸化膜付きシリコンウェハ上のアルミニウム膜（膜厚；5000Å、1%の銅を含有する。）を、実施例1と同

様にして研磨した。その後、実施例 1 と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は 3 9 0 0 Å / 分であり、被研磨面のスクラッチは 3 0 個以下であった。

【 0 0 5 1 】

実施例 3 [重合体粒子 (c) とチタニア粒子とを含有する CMP 用水系分散体の調製及びそれを用いたタングステン膜の研磨試験]

イオン交換水に、重合体粒子 (c) 、ヒュームド法チタニア粒子 (日本アエロジル社製、品番「P 2 5」) 、硝酸鉄、及びマロン酸を、それぞれ 0. 3 %、3 %、0. 1 % 及び 1 % の濃度になるように配合し、硝酸によって pH を 2 に調整して CMP 用水系分散体を得た。図 1 の pH とゼータ電位との相関を表わすグラフから読み取った pH 2 における重合体粒子 (c) のゼータ電位は約 - 2 2 mV 、チタニア粒子のゼータ電位は約 + 2 1 mV である。また、透過型電子顕微鏡により観察し、撮影した写真によれば、これら粒子は 0. 5 ~ 3 μ m の大きさの凝集体となっていた。

【 0 0 5 2 】

この CMP 用水系分散体を使用し、8 インチ熱酸化膜付きシリコンウェハ上のタングステン膜 (膜厚 ; 5 0 0 0 Å) を、実施例 1 と同様にして研磨した。その後、実施例 1 と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は 3 3 0 0 Å / 分であり、被研磨面のスクラッチは 3 0 個以下であった。

【 0 0 5 3 】

実施例 4 [重合体粒子 (d) とシリカ粒子とを含有する CMP 用水系分散体の調製及びそれを用いた銅膜の研磨試験]

イオン交換水に、重合体粒子 (d) 、ヒュームド法シリカ粒子 (日本アエロジル社製、品番「# 9 0」) 、過酸化水素、及び乳酸アンモニウムを、それぞれ 0. 5 %、5 %、4 % 及び 1 % の濃度になるように配合し、水酸化カリウムによって pH を 7. 2 に調整して CMP 用水系分散体を得た。図 1 の pH とゼータ電位との相関を表わすグラフから読み取った pH 7. 2 における重合体粒子 (d) のゼータ電位は約 + 6 mV 、シリカのゼータ電位は約 - 3 6 mV である。また、透

過型電子顕微鏡により観察し、撮影した写真によれば、これら粒子は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の大きさの凝集体となっていた。

このCMP用水系分散体を使用し、実施例1と同様にして銅膜を研磨した。実施例1と同様にして算出された研磨速度は $5400 \text{ \AA}/\text{分}$ であった。

#### 【0054】

実施例5 [超音波処理を施したCMP用水系分散体及びそれを用いた銅膜の研磨試験]

実施例1において得られたCMP用水系分散体を超音波処理によって更に分散させたところ、安定な水系分散体を得られた。透過型電子顕微鏡により観察し、撮影した写真によれば、平均粒子径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の凝集体であったものが平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ に微細化されており、重合体粒子(a)に多数のアルミナ粒子が均一に付着しているのが確認された。

このCMP用水系分散体を使用し、実施例1と同様にして銅膜を研磨し、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認したところ、研磨速度は $5200 \text{ \AA}/\text{分}$ であり、被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

#### 【0055】

実施例6 [高圧ホモジナイズ処理を施したCMP用水系分散体の調製及びそれを用いた銅膜の研磨試験]

実施例4において得られたCMP用水系分散体を高圧ホモジナイザ（ジーナス社製、型式「PR01-30」）によって $700 \text{ kg}/\text{cm}_2$ の圧力で更に分散させたところ、安定な水系分散体を得られた。透過型電子顕微鏡により観察し、撮影した写真によれば、平均粒子径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の凝集体であったものが、平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ に微細化されており、重合体粒子(d)に多数のシリカ粒子が均一に付着しているのが確認された。

このCMP用水系分散体を使用し、実施例1と同様にして銅膜を研磨し、実施例1と同様にして研磨速度を算出したところ $4800 \text{ \AA}/\text{分}$ であり、被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

#### 【0056】

比較例1（重合体粒子を含まない水系分散体の調製及びそれを用いた銅膜の研磨

試験)

実施例 1 において、重合体粒子 (a) を配合しなかった他は同様にして水系分散体を調製した。この水系分散体を使用し、実施例 1 と同様の装置、操作で銅膜を研磨し、実施例 1 と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認したところ、研磨速度は 1 9 0 0 Å / 分と小さく、また、多数のスクラッチが観察された。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

第 1 乃至第 6 発明の半導体装置の製造に用いる CMP 用水系分散体を研磨剤として半導体装置の被加工膜を研磨すれば、研磨速度が大きく、且つ被研磨面に傷が付くこともない。

【図面の簡単な説明】

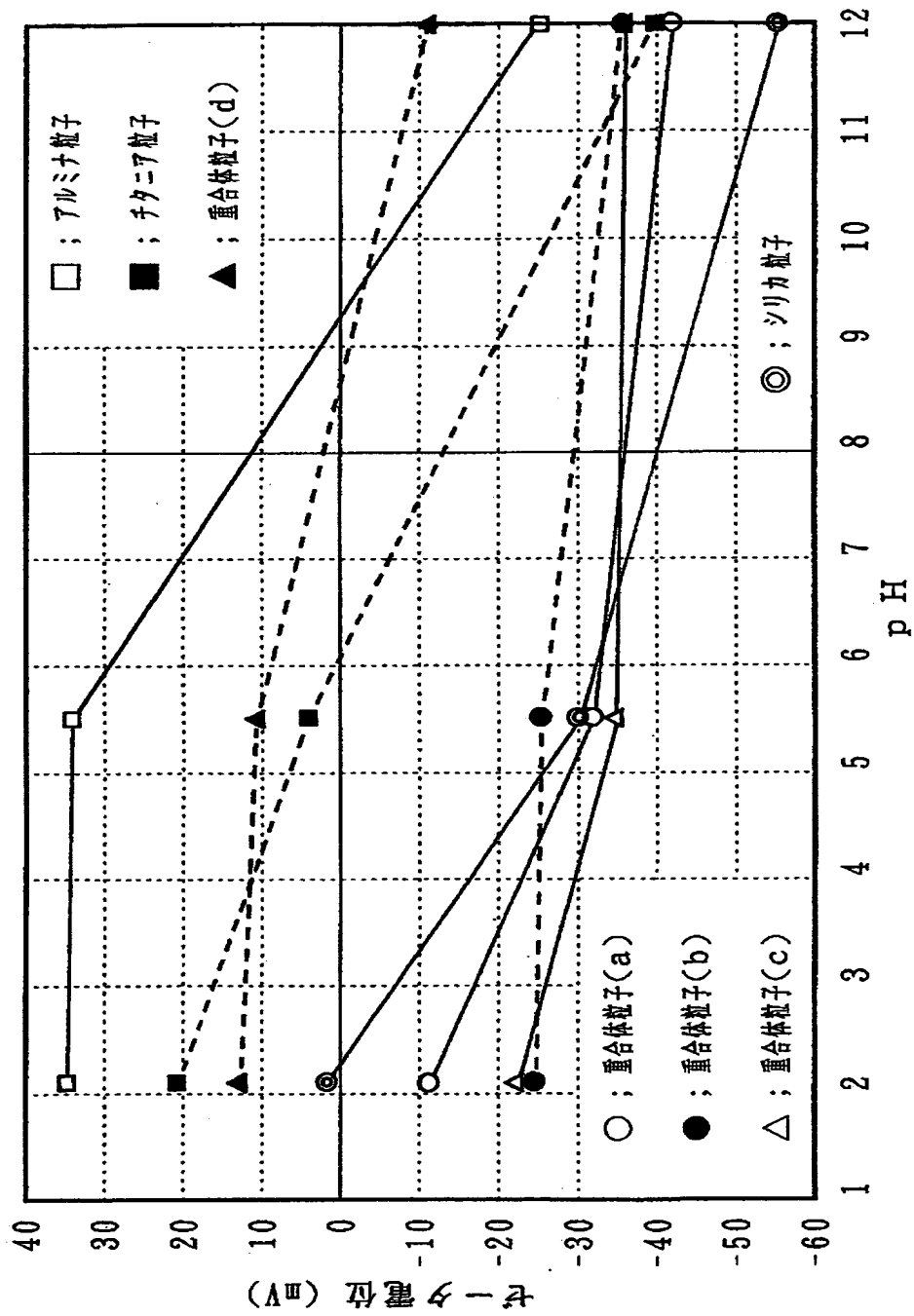
【図 1】

重合体粒子又は無機粒子を配合し、分散させた水分散体における pH とゼータ電位との相関を表わすグラフである。

【書類名】

図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な研磨速度が得られ、且つ被研磨面に傷が付くことがない半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を提供する。

【解決手段】 各種の熱可塑性樹脂等からなる重合体粒子、或いはこれらの樹脂に特定の官能基を導入することにより、そのゼータ電位が調整された重合体粒子と、アルミナ、シリカ等からなる無機粒子とを含有し、重合体粒子と無機粒子とのゼータ電位が逆符号であって、これらが凝集体となり、複合粒子を形成している、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得る。また、この凝集体に、ホモジナイザにより剪断応力を加える等して、静電力により結合され、より均一に分散された複合粒子とすることもできる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名	株式会社東芝

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日	1997年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名	ジェイエスアール株式会社